

90-336384/45

HULS AG

A17 E19 H06 J04 (H04)

CHEM 05.05.89

*EP -395-857-A'

05.05.89-DE-914817 (07.11.90) C07c-02/12 C07c-07/13

Oligomerisation of olefin(s) contained in hydrocarbon stream - using nickel contg. catalyst after preliminary treatment of the stream over molecular sieve to remove catalyst poisons
C90-145931 R(AT BE DE ES FR GB IT NL SE)

A process for oligomerisation of 2-8 C olefins or their mixts. contained in a hydrocarbon mixt. comprises first passing the hydrocarbon mixt. over a molecular sieve with a pore dia. of greater than 4 to 15 Å and then carrying out the oligomerisation with a Ni-contg. catalyst at temps. of 0 - 200°C and a pressure of 1 - 70 bar abs.

USE/ADVANTAGE

The molecular sieve treatment of the hydrocarbon stream removes components which poison the catalyst and thus greatly increases the useful life of the Ni-contg. oligomerisation catalyst so as to make the oligomerisation economically viable on a technical scale. The oligomerisation prods. are useful eg as diesel fuel additives and starting materials for the prodn. of PVC plasticisers and detergents.

A(2-A6, 4-E2B, 4-G1A, 8-P8, 10-B8) E(10-J2C1) H(6-D)
J(1-E3C, 4-E1) N(2-C, 2-F2, 6-B)

SPECIFICALLY CLAIMED

Pref. water, alcohols, N cpds., S cpds. and halogen cpds. are essentially removed from the hydrocarbon stream prior to the molecular sieve treatment.

Pref. the molecular sieve treatment is carried out at a temp. of 0-200°C and a press. of 1-200 bar abs. Pref. polyunsaturated hydrocarbons (alkynes, butadiene, etc) are removed from the hydrocarbon stream to a residual content of less than 5 ppm prior to oligomerisation, eg by selective hydrogenation. The olefins in the initial hydrocarbon stream are pref. oligomerised using a heterogeneous Ni-contg. catalyst, esp. a Ni-, Si- and Al-contg. solid catalyst bed.

EXAMPLE

A 15 wt.% soln. of ethylene in n-butane was passed at room temp. over an adsorption bed consisting of a molecular sieve with a pore dia. of 3 Angstroms at a LHSV of 5 l soln./l adsorbent.h and subsequently residual traces of acetylene were removed by selective hydrogenation over a catalyst based on 0.5 wt.% Pd on Al₂O₃, at a WHSV of 20 h power -1.

The pretreated soln. was passed at 25°C and a press. of 50 bar abs. over a molecular sieve type 13 X (RTM

EP-395857-A +

Bayer) with a pore dia. of 9 Angstroms at a WHSV of 5. h power -1. The prepared soln. was oligomerised over a Ni-exchanged montmorillonite catalyst at 70°C, a press. of 50 bar and a WHSV of 4. h power -1. Ethylene conversion remained unchanged at more than 99 % over a period of 1 week.
(8pp513SLDwgNo0/0).

(G)ISR: EP-281208 FR2556715 DD-152331 EP-229994 GB2154603
US3816975 US2828347 DE3611853 US2906790.

EP-395857-A

DEUTSCHE FEDERATION

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift DE 3914817 A1

50 07 C 2
3 07 C 2/24

C 07 C 5/00
C 07 C 7/10
C 10 G 35/06
C 10 G 25/03
// B01J 20/18, 26/74

DE 3914817 A1

Autenzeichen P 3914 817 3
Anmeldetag 5 5 89
Offenlegungstag 8 11 90

Autoren
Dr. -Ing. 4370 Marl, DE

Erfinder
Nierlich, Franz Dr., Naumeister, Joachim, Dr., 4370
Marl, DE, Windt, Thomas, Dr., 4358 Haltern, DE,
Droste, Wilhelm, Dr., Obernans, Fritz, Dr., 4370 Marl,
DE

Angemeldet am 11.04 PatG ist gestellt

1. Anwendungsfeldung von Clafinen

Es ist ein Verfahren nach der Oligomerisierung von
Alkenen mit einem Katalysator bestehend aus einem
Katalysator und einem Katalysatorträger (z.B. grobstech-
nisch verarbeitete waren. Dagegen im Vergleich soll sich
die Katalysatorträger des Katalysators auszeichnen
durch eine hohe Oberfläche. Gemisch wird vor der Oli-
gomerisierung über einen Molekulsieb mit einem Poren-
größen von ca. 10 bis 4 Angstrom bis 15 Angstrom
abgetrennt.
Anwendung eines Oligomerisator mit 4 bis 16 Körnen
auf 100 g Katalysator.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder deren Mischungen, die in einem Kohlenwasserstoff-Gemisch enthalten sind, an einem nickelhaltigen Katalysator bei Temperaturen von 0 bis 200°C und bei Drücken von 1 bis 70 bar abs.

Die Olefine mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder deren Mischungen insbesondere Olefine mit zwei bis fünf Kohlenstoffatomen stehen in großen Mengen aus Kaffinestraßenketten zur Verfügung und stellen deshalb wichtige Rohstoffe für die gesamte Petrochemie dar. Sie haben eine Anwendung von Vinylen, Propylen und Butylen oder Mischungen davon zahlreiche Anwendungen gefunden.

Aber auch die durch Saurekatalyse hergestellten, verzweigten Oligomeren von Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen haben in großtechnische Bedeutung erlangt. So wird bereits seit Jahrzehnten die Herstellung von Oligomeren aus C₄-C₈-Olefinmischungen praktiziert und entsprechende daraus gewonnene Fraktionen werden zu Kunststoffmaterialien für z.B. PVC-Weichmachern und Detergентien verwendet.

Diese Produkte, die aus Polymerkettenfraktionen aufgesplittet werden, erzeugen, wen z.B. solche Weichmachermittel oder Detergentien biologisch besser abbaubar sind als das PVC-Weichmacher u.a. niedrigviskose und verneigte Tieftemperaturpolymerisate, bei gleichem verbleibarem Dampfdruck. Weitere verwendete Oligomere mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen aus C₁₀-C₁₆-Olefinisch eignen sich ebenfalls für Dieselkraftstoffkomponekte. Die Erfindung ist aufzuwenden die die Kraftstoffversorgung und die Umwelt zu berücksichtigen.

Die Oligomeren als neuartiges, leicht umsetzbares Reagens zur Umsetzung derselben bei Temperaturen von ca. 100-200°C und Drücken von ca. 1 bis 40 bar, sowohl homogenen als auch heterogenen Katalysatoren, welche aktive Komponente überwiegend Säure enthalten, Es sind aber auch andere katalytisch aktive Metalle wie z.B. Ruthenium (G. Braca, G. Szlana, Palladium, Industrie 56 (1974), 110-116), Palladium (US-PS 3 845 694) und Kupfer-Kobalt-Eisen-Katalysatoren gemäß GB-PS 5 24 651 bekannt. Technische Bedeutung habe v.a. allerdings nur die mit Nickelkatalysatoren erlangt.

DE-PS 28 55 423 offenbart als homogenen Katalysator ein System, der aus dem Nickel-II-salz der Octoatrate, Elektrolyten anhydrid und einer freien Fritzkette besteht. Ein Katalysatorsystem dieser Art wird durch mehrere heutige katalytischen Verfahren von technischer Bedeutung zur Olefin-Oligomerisierung (vgl. DE-PS 28 55 423, A. J. Alford et al., Chem. & Ind. 1975, 1375-1376) eingesetzt.

Homogene katalytische Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen sind wegen der technisch aufwendiger Abtrennung des Katalysatorsystems sehr kostenintensiv und erfordern darüber hinaus eine nicht einfache Entsorgung der zwangsläufig anfallender Abfallprodukte, auf die der Vertriebung des Katalysators entsteht.

Nielen homogenen Katalysatoren sind auch zahlreiche heterogene Katalysatoren auf Basis Nickel und Silizium beschrieben, die oftman zusätzlich noch Aluminium enthalten und auf unterschiedliche Weise herge-

stellt werden. DE-PS 1 60 037 offenbart beispielsweise die Herstellung eines Ni/Al-Fällungskatalysators auf SiO₂ als Trägermaterial. Andere Katalysatoren werden erhalten indem man die an der Trägeroberfläche befindlichen positiv geladenen Teilchen, wie Protonen oder Natriumionen, gegen Nickelionen austauscht. Dabei kommen unterschiedlichste Trägermaterialien zum Einsatz, z.B. gemäß R. Espinoza et. al.; Appl. Cat. 31 (1987) S. 259 - 266, amorphes Aluminiumsilikat, gemäß DE-PS 29 29 624 kristallines Aluminiumsilikat, gemäß NL-PS 85 00 459 Zeolithe vom ZSM-Typ, gemäß DE-PS 23 47 235 ein X-Zeolith, gemäß A. Barth et. al., Z. Anorg. Allg. Chem. 521 (1985), 207 - 214, X- und Y-Zeolith und gemäß EP-A 02 33 302 ein Mordenit.

Es ist bekannt, daß nickelhaltige Katalysatoren empfindlich auf die verschiedensten Katalysatorgifte reagieren. Solche Katalysatorgifte sind u.a. mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Propin oder Butadien, Halogenverbindungen, Sauerstoffverbindungen, wie z.B. Wasser oder Alkohole, Schwefelverbindungen, wie z.B. Schwefelwasserstoff, Kohlenoxisulfid, Thioalkohole und Thioether sowie Stickstoffverbindungen, wie z.B. Amine, die im FCC C₄-Kohlenwasserstoffschnitt (FCC ist die Abkürzung für Fluid Cat. Cracker) enthalten sind, oder Spuren an Butadienextraktionsmitteln, wie z.B. Acetonitril oder N-Methylpyrrolidon im SC Raffinat I (SC ist die Abkürzung für Steam Cracker).

Die Wirkungsweise dieser Katalysatorgifte ist hingegen nicht genau bekannt, man vermutet über, daß sie auf eine starke Adsorption derselben als die der zu oligomerisierenden Olefine an den katalytisch aktiven Zentren zurückzuführen ist. Durch die Anwesenheit solcher Katalysatorgifte nimmt die zu oligomerisierenden Olefine an und ihr Katalysatoraktivität im Laufe der Zeit ab.

So sind aus dem Stand der Technik Verfahren bekannt, die verschiedene Verbindungen aus einem Kohlenwasserstoffgemisch zu entfernen. Polyene werden gemäß DE-PS 20 57 289 vor der Oligomerisierung bevorzugt bis zu 75% zu den entsprechenden Monoolefinen katalytisch hydriert. US-PS 41 53 538 lehrt, daß der Dioleingehalt nach katalytischer Hydrierung unter 1 Gew.-% liegen soll.

Da die nickelhaltigen Oligomerisierungskatalysatoren im allgemeinen auch hydrieraktiv sind, kann man gemäß EP-PS 00 91 232 die Diolefine durch Überleiten des zu Wasserstoff gesättigten Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisches über den Oligomerisierungskatalysator in die entsprechenden Olefine überführen.

Einatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch gelöstes Wasser kann gemäß US-PS 41 53 638 durch übliche Trocknungsmittel, wie z. B. ein Molekularsieb mit einem Poren durchmesser von 3 Ångström oder aktivierten Bauxit auf Restgehalte von weniger als 10 Gew.-ppm entfernt werden. Andere höherwertige Sauerstoffverbindungen werden gemäß DE-PS 10 52 260 bei der Desulfurierung des Kohlenwasserstoff-Gemisches als Sumpfprodukt abgezogen.

Schwefelverbindungen können durch eine Alkali- und Stickstoffverbindungen durch eine Wasserwasche entfernt werden, wobei gemäß US-PS 41 53 638 bevorzugt Kohlenwasserstoff-Gemische mit Restgehalten von weniger als 1 Gew.-ppm Schwefel und 0,3 Gew.-ppm Stickstoff zur Oligomerisierung eingesetzt werden.

Die Verfahren gemäß dem Stand der Technik eignen sich aber nur zur groben Entfernung solcher Verbindungen.

Es enthält beispielsweise ein in Raffinerie anfallen-

z. B. Propen-Polymer-Gemisch (ca. 75 Gew.-% Propen und ca. 25 Gew.-% Propen) auch reich nach Entschwefelung gerückt dem Stand der Technik hochsiedende Schwefelsäureestimmen, wie z. B. Dimethylsulfid (Kp. 38 °C) oder Dimethyldisulfid (Kp. 102 °C) in Konzentrationen von mehr als 100 Gew. ppm. Diese Mengen an Schwefelsäureestimmen reichen aber bereits um die Leistungsfähigkeit des Oxydationsverunreinigungskatalysators bis zur Untergabe der Reaktion zu verhindern.

Die Leichtaltsortungen aber schützen in Stufen wirksam und reichen zu ihrer Entfernung aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Kreislauf für die Oligomerisierung von Stufen die oben beschriebenen Grobreinigungs-Verfahren aus. Gegenüber dem Stand der Technik nicht zu. Aus diesem Grunde ist es möglich, in der Praxis die katalytischen Verarbeitung mit einer Verteilung von Oelstufen, insbesondere auf die speziell dafür vorgesehenen Katalysatoren, wegen zu verhindern, dass diese zu starken Verunreinigungen führen können. Es ist weiterhin zu erwähnen, dass die Aufgabe begründet ein leichter Vervollständigung der Oligomerisierung von Stufen die erlaubt, in welchem etwaige Katalysatoren eingesetzt werden, aus den Einsatz-Kohlenwasserstoffen die von der Oligomerisierung entfernt werden, um der Katalysator eine gute Standzeit zu gewährleisten.

Die Ergebnisse der vergangenen 10 Jahre zeigen, dass die Anwendung von Elektrolysen und entsprechendem Potenzial zum Anstreben einer Erhöhung des Ausstroms bei einem gegebenen Gasdruck auf die Anwendung von Wasserstoff zu einem sehr guten Erfolg geführt hat. Diese Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln dargestellt.

Der Verlauf der aufsteigenden Kurve ist daher ein charakteristische Ausbildung von Olefine mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen aus ihrer Mischungen, die in einem Gemisch bestimmt enthalten sind, an einem speziellen Kettensatz bei Temperaturen von 0 bis 200°C. Die Kurve zeigt, daß bis 70°C das Gemisch reaktiv bleibt und daß die Reaktion die Konzentration des Germes vor der Polymerisierung über dem Wert von 100% in einem Punkt, bezeichneten als "Kettensatz", bei 15 Atm. vollzahlt.

Die letztere können die Olefine im Einsatz ebenfalls in das flüssige Gemisch in der Flüssigphase. Gastassig-
ne sind daher in der Gasphase oligomeralisiert werden. Es kann weiterhin in der Flüssigphase oligome-
risiert werden.

Es können als Mischkärsiebe sowohl kriessiliciume, natürliche Kärsimmineralikate, wie z. B. Schichtgittersilikate, als auch synthetische Erfindungspotentiale eingesetzt werden.

Um nicht die Erfahrung zu verlieren, erfahren sind

auch kommerzielle Molekularsiebe, wie z. B. Typen der Firmen Bayer AG, Dow, Union Carbide, Laporte oder Mobil. Diese Molekularsiebe können z. B. Zeolithe vom A_nX und Y Typ sein.

Des weiteren sind auch synthetische Molekularsiede geeignet, die neben Silber und Aluminium als Hauptbestandteile noch andere Atome als Nebenbestandteile enthalten. Diese können z.B. durch einen Ionenaustausch mit den austauschbaren Kationen in den Zeolithen eingesetzt werden. Besonders gut hier geeignet ist der Austausch mit seltenen Erden, wie z.B. Gallium, Indium oder Lanthan oder mit Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink oder Silber.

Darüber hinaus können auch synthetische Zerstörer, welche andere Atome wie z. B. Bor oder Phosphor, die durch Koopradiposition in das Gitter integriert sind, eindringungsgemäß eingebracht werden.

Der Konzentration der zu entfernenden Katalysatoren kommt zwar keine prinzipielle, wohl aber eine wirtschaftliche Bedeutung zu, denn deren Konzentration bestimmt das benötigte Volumen an erzeugungsgemäß eingesetztem Molekularsieb pro Zeiteinheit. In Normalfall wird es günstiger sein mit Mitteln gemäß dem Stand der Technik Katalysatorträger mit Gehalten von etwa 1-2% Gew.-% zu arbeiten, als mit so alten Katalysatorträgern abgeschwächter Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch, aber das erfordert gleichermaß eingesetzte Molekularsieb zu teurer. Aus diesen Gründen werden bevorzugt aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor dem Überführen derselben über das Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von eroder als Angabe von 15 Ångströmen wiedergeblichen. Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogenverbindungen soll auf 2%

Die grösste Anwendung der ersten Verfahren ist von Wasserstoff und dem Methanol aus dem Butyl-tertiar-Kohlenwasserstoff erst für Cyclohexan vorzusehen. Hierfür kann Methanol aus einer Butyl-tertiar-Kohlenwasserstoff-Fraction aus 1 bis zu 4 Amylgruppen entstehen. Eine andere Verfahrensweise ist, dass Wasserstoff und Methanol und/oder Ethanol aus dem Butyl-tertiar-Kohlenwasserstoff-Gemisch durch Azeotropdestillation entfernt werden. Die letztere Verfahrensweise ist besonders geeignet für Butyl-tertiar-Kohlenwasserstoff-Gemische, die aus einer Methyl-tertiar-Butylether-Anlage oder einer tertiar-Amyl-Methylether-Anlage stammen, da bei der Azeotropisierung eine gleichzeitige der Dimethyl-Ether-Nebenprodukt der Ether-Synthese, mit abgetrennt wird.

„Sich in fach unerwartete Kohlenwasserstoffe im Kreislauf entzweigt ist offenkundig vorhanden, so mussen diese aus denselben vor der Oligomerisierung entfernt werden.“

Bevorzugt werden sie aus dem Fertatz Kohlenwasserstoff-Gemisch durch eine selektive Hydrierung, z.B. gemäß EP-PS 81 041 und DE-PS 15 68 542, entfernt beziehungsweise beverzogen durch eine selektive Hydrierung auf einem Bestädtchen, unter 5°C ausgetragen.

Die Entfernung der meist abgesetzten Kohlenwasserstoffe aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch kann sowohl vor dem Verbrennen, desselben oder das erfundengemäß eingesetzte Molekularsieb, als auch nachher erfolgen.

quantitative Ausbeute der den Aktivierungstemperatur der Katalysatorgüte aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch am erfundungsgemäße eingesetzten Molekularsieb sind sehr schwierig zu treffen, weil die Natur der Katalysatorgüte oft nicht bekannt ist.

Bevorzugt leitet man das Einsatz-Kohlenwasserstoff

Gemisch vor der Oligomerisierung über ein Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von 7 bis 13 Ångström.

Manchmal kann es aus wirtschaftlichen Gründen vorteilhaft sein, zwei oder mehrere erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsiebe hintereinanderzuschalten. Man kann also auch das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über zwei oder mehrere hintereinandergeschaltete Molekularsiebe mit einem Porendurchmesser von größer als 4 Ångström bis 15 Ångström leiten.

Das Überleiten des Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisches über das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb kann sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase sowie in der Gasflüssigmischnphase erfolgen. Es werden Raumgeschwindigkeiten (WHSV = weight hourly space velocity) von 0,05 bis 100 l/h bevorzugt und von 1 bis 40 l/h besonders bevorzugt.

Man leitet das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb bevorzugt bei Drücken von 1 bis 200 bar abs., besonders bevorzugt bei Drücken von 1 bis 50 bar abs. und bevorzugt bei Temperaturen von 0 bis 200°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 20 bis 160°C.

Die Strömungsrichtung des Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisches über das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb ist frei wählbar, bevorzugt von unten nach oben.

In der Regel bleibt die Schutzwirkung des erfindungsgemäß eingesetzten Molekularsiebs für den nachgeschalteten Oligomerisierungskatalysator für lange Zeit erhalten. Beobachtet man aber nach einer gewissen Zeit einen Durchbruch der Katalysatorgifte durch das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb, immer spätestens erkennbar an einem gewissen Rückgang des Oligomerisationsgrades, so kann man auf ein Reserve-Molekularsieb umschalten und kann zwischenzeitlich das erschöpfte regenerieren.

Die Häufigkeit der Regenerierung des erfindungsgemäß eingesetzten Molekularsiebes hängt u. a. von der Größe der Molekularsiebbetten, den Betriebstemperaturen sowie der Konzentration der Katalysatorgifte ab.

Man kann die erfindungsgemäß eingesetzten Molekularsiebe nach bekannter Weise regenerieren, z. B. mit einem inerten Regenerationsgas, wie z. B. Stickstoff oder Wasserstoff, oder einem gasförmigen Kohlenwasserstoff, wie z. B. Methan oder n-Butan, bei Temperaturen von etwa 160 bis 250°C.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Es wird eine 15gew.-%ige Lösung von Ethylen in n-Butan hergestellt. Diese Lösung wird bei Raumtemperatur über ein Adsorptionsbett, bestehend aus einem Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von 3 Ångström, mit einer LHSV von 5 l Lösung/l Adsorbens \times h geleitet, und anschließend wird das noch in Spuren vorhandene Acetylen an einem Katalysator auf Basis von 0,5 Gew.-% Pd an Al_2O_3 mit einer WHSV von 20 h^{-1} selektiv hydriert.

Dann wird die so vorbehandelte Lösung bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 50 bar abs. über ein Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Bayer AG (Porendurchmesser 9 Ångström) mit einer WHSV von $4 \times h^{-1}$ geleitet. Irgendwelche Katalysatorgifte las-

sen sich weder vor noch nach dem Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Bayer AG nachweisen. Die so aufbereitete Lösung wird nun bei einer Temperatur von 70°C, einem Druck von 50 bar und einer WHSV von $4 \times h^{-1}$ an einemnickelausgetauschten Montmorillonit (Montmorillonit der Firma Fluka AG, Darstellung: J. R. Sohn, H. B. Park, J. kor. chem. Soc. 26(5), S. 282 ff., 1982) oligomerisiert. Der Ethylenumsatz beträgt über eine Woche unverändert 99%.

Vergleichsbeispiel 1

Die Ethylenoligomerisierung erfolgt analog zu Beispiel 1, jedoch unter Verzicht auf das Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Bayer. Pro Tag sinkt der Ethylenumsatz um etwa 0,5% und beträgt nach einer Woche nur mehr 95,5%.

Beispiel 2

Raffineriepropen mit einem Gehalt von etwa 75 Gew.-% Propen, in dem sich 0,45 Gew.-ppm Schwefel nachweisen lassen, wird analog zu Beispiel 1 aufbereitet und anschließend oligomerisiert, jedoch wird das Raffineriepropen vor der Oligomerisierung über einen mit Kupfer ausgetauschten X-Zeolithen mit einem Gehalt von 4,5 Gew.-% Cu (Porendurchmesser 8 Ångström vor dem Austausch mit Kupfer), bei einer Temperatur von 120°C, einem Druck von 50 bar abs. und mit einer WHSV von $0,75 \times h^{-1}$ geleitet. Nach Passieren dieses Cu-Zeolithen beträgt der Schwefelgehalt des Raffineriepropens nur mehr 7 Gew.-ppb. Zur Oligomerisierung dient ein Nickel-Aluminium-Siliziumoxid-Katalysator mit 15,3 Gew.-% NiO , 9,3 Gew.-% Al_2O_3 und 75,4 Gew.-% SiO_2 , der gemäß DE-PS 20 51 402 durch Ko-präzipitation von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ mit Natriumsilikat in Gegenwart von kolloidalem Aluminiumoxid hergestellt wurde. Bei einer WHSV von $5 \times h^{-1}$, einem Druck von 50 bar abs. und einer Temperatur von 60°C beträgt der Propenumsatz 53,5%, der auch noch nach vier Wochen mit 53,0% de facto unverändert ist.

Vergleichsbeispiel 2

Raffineriepropen wird analog zu Beispiel 2 aufbereitet und oligomerisiert, allerdings ohne den mit Kupfer ausgetauschten X-Zeolithen. Nach nur einwöchiger Betriebsdauer ist der Propenumsatz auf 21,5% abgefallen.

Beispiel 3

Aus einem C₄-Kohlenwasserstoff-Schnitt aus einer MTB-Anlage mit 75 Gew.-% an n-Butenen wird Isobutan destillativ abgetrennt. Gleichzeitig damit wird jede Restfeuchte sowie der gesamte Gehalt an Methanol und Dimethylether über Kopf abgezogen. Das im Sumpf anfallende n-Butenkonzentrat mit einem Gehalt von 79 Gew.-% n-Buten, 0,05 Gew.-% Isobuten und 0,7 Gew.-ppm tert-Butylalkohol und 1,1 Gew.-ppm Methyl-tert-Butylether wird analog zu Beispiel 1 selektiv hydriert, über ein Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Union Carbide (Porendurchmesser 10 Ångström) bei einer Temperatur von 20°C, einem Druck von 50 bar abs. und einer WHSV von 6 h^{-1} geleitet und anschließend bei einer Temperatur von 140°C, einem Druck von 20 bar abs. und einer WHSV von $6 \times 1/\text{h}$ oligomerisiert. Nach dem Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Union Carbide beträgt der Gehalt an tert-Butylalkohol 4%

• 4 Gew.-ppm und der an Methyl-tert-butylether 40
• 4 Gew.-ppm.

Der zur Oligomerisierung eingesetzte Katalysator wird wie folgt hergestellt:

500 g eines Molekularsiebes vom Typ 13 X der Firma Bayer AG werden mit 1 Liter einer 1 molaren Nickelnitratlösung überschichtet und 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 80°C gehalten und gelegentlich geschüttelt. Danach wird die Lösung abdekantiert und der Katalysator 12 Stunden bei einer Temperatur von 120°C getrocknet. Anschließend für 48 Stunden bei einer Temperatur von 350°C unter Stickstoffatmosphäre kalibriert. Der fertige Oligomerisierungskatalysator enthält 5,5% Nickel.

Die Oligomerisierungsrate beträgt nach einer Einlaufphase von 3 Tagen 32% und sie bleibt auch nach weiteren 14 Tagen unverändert.

Vergleichsbeispiel 3

Die Oligomerisierung wird analog zu Beispiel 3 vorgenommen über anstelle des Molekularsiebes vom Typ 13 X der Firma Union Carbide wird ein Molekularsieb vom Typ 5 A der Firma Bayer AG (Porendurchmesser 4 Ångström) verwendet. Der anfänglich gleiche Buten-Umsatz sinkt auf 20% abgetaut.

Beispiel 4

Die Oligomerisierung wird in einem C₄-Kohlenwasserstoff-Gemisch mit einem Gehalt von 83,9 Gew.-% an n-Butenen und 15 Gew.-ppm Dimethylamin zugemischt. Die Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch wird über ein Molekularsieb vom Typ 5 A der Firma Bayer AG (Porendurchmesser 4 Ångström) bei einer Temperatur von 70°C und einem Druck von 5 bar abs. und einer WHSV von 1 x h⁻¹ geleitet. Danach wird das auschließend erhaltene Oligomerisat über einen Molekularsieb bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 5 bar abs. in dem folgendermaßen hergestellten Schichtenprozess:

1. 1 Liter des Schichten der Firma Ventren, Karlsruhe, bestehend aus 3 molaren Nickelnitratlösung überschichtet und bei einer Temperatur von 70°C 24 Stunden gelagert. Danach wird die Lösung abdekantiert und über ein Molekularsieb erholt. Anschließend wird der so behandelte Niederschlag 24 Stunden lang mit heißem Wasser gewaschen und 24 Stunden bei einer Temperatur von 350°C unter Stickstoffatmosphäre kalibriert. Der fertige Oligomerisierungskatalysator enthält 4,9 Gew.-% Nickel.

Der Buten-Umsatz beträgt nach einer dreitägigen Einlaufphase 28,4% und ist nach drei Wochen mit 29,0% unverändert.

Vergleichsbeispiel 4

Die Oligomerisierung wird gemäß Beispiel 4 wiederholt, wobei die vorläufige Abtrennung des Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisches vom Typ 5 A der Firma Bayer AG. Der Buten-Umsatz geht kontinuierlich zurück. Er beträgt nach einer Tages 25% und nach einer Woche 15%.

Beispiel 5

Die Oligomerisierung wird in einer Fraktion mit einem Ge-

halt von 99,5 Gew.-% an Oktenen enthalten darüber hinzu noch 400 Gew.-ppm mehrfach ungesättigte Olefine und 1 Gew.-ppm Schwefel. Sie wird selektiv hydriert und anschließend über ein zinkausgetauschtes Molekularsieb mit einem Gehalt an 2 Gew.-% Zink bei einer Temperatur von 20°C, einem Druck von 50 bar abs. und einer WHSV von 1 x h⁻¹ geleitet. Das zinkausgetauschte Molekularsieb erhält man durch Ionenaustausch des Schichtgittersilikates vom Typ K 10 der Firma Sudchemie (Porendurchmesser 13 Ångström). Die so vorbehandelte Cs-Kohlenwasserstoff-Fraktion, in der sich keine mehrfach ungesättigte Olefine, wohl aber noch 43 Gew.-ppm Schwefel nachweisen lassen, wird bei einer Temperatur von 100°C, einem Druck von 5 bar abs. und einer WHSV von 1 x h⁻¹ oligomerisiert. Die Herstellung des hierbei verwendeten Oligomerisierungskatalysators erfolgt analog zu Beispiel 3, nur mit dem Unterschied daß der Katalysator vor seinem Trocknen 24 Stunden lang mit heißem Wasser extrahiert wird. Der Nickelgehalt des fertigen Oligomerisierungskatalysators beträgt 5,5 Gew.-%

Nach einer Einlaufzeit von 3 Tagen beträgt der Okten-Umsatz 24% und ist noch nach drei Wochen unverändert.

Vergleichsbeispiel 5

Die Oligomerisierung wird analog zu Beispiel 5 wiederholt, allerdings ohne vorheriges Überleiten der Cs-Kohlenwasserstoff-Fraktion über das zinkausgetauschte Molekularsieb. Der Buten-Umsatz beträgt nach drei Tagen nur noch 17% und ist nach drei Wochen auf Null zurückgegangen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder deren Mischungen, die in einem Kohlenwasserstoff-Gemisch enthalten sind, an einem nickelhaltigen Katalysator bei Temperaturen von 0 bis 200°C und bei Drücken von 1 bis 70 bar abs., dadurch gekennzeichnet, daß man das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über ein Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von größer als 4 Ångström bis 15 Ångström leitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor dem Überleiten desselben über das Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von größer als 4 Ångström bis 15 Ångström im wesentlichen Wasser, Alkohole, Stickstoff-, Schwefel- und Halogenverbindungen entfernt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch an einem heterogenen nikkelhaltigen Katalysator oligomerisiert werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch an einem nikkel-silizium- und aluminiumhaltigen Katalysatorfestbett oligomerisiert werden.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch in der Flüssigphase oligomerisiert werden.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einsatz-Kohlenwas-

9

serstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über das Molekularsieb bei Drücken von 1 bis 200 bar abs. leitet.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über das Molekularsieb bei Temperaturen von 0 bis 200°C leitet. 5

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung entfernt werden. 10

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch durch eine selektive Hydrierung entfernt werden. 15

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch durch eine selektive Hydrierung bis auf einen Restgehalt von unter 5 Gew.-ppm entfernt werden. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65